

6. Гавриленко М.А. Разделение кислородсодержащих соединений на слоях диэтилдитиокарбаматов металлов // Аналитика и контроль. – 2004. – Т. 8. – № 4. – С. 36–41.
7. Гавриленко М.А. Использование фазового перехода диалкилдитиокарбаматов никеля для разделения замещенных бензолов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2005. – Т. 5. – № 5. – С. 690–695.
8. Vansant E.F., Van Der Voort P., Vrancken K.C. Characterization and Chemical Modification on the Silica Surface. – Amsterdam: Elsevier, 1995. – 184 p.
9. Fadeev A.Y., Lisichkin G.V. Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents // Studies in Surface Science and Catalysis. – 1995. – V. 99. – P. 191–213.
10. Кудрявцев Г.В., Вировец Ю.П., Лисичкин Г.В. Направленный синтез твердых веществ. – СПб.: Изд-во СПб. ун-та. – 1992. – 52 с.
11. Мелихов И.В., Бердоносоева Д.Г., Сигейкин Г.И. Механизм сорбции и прогнозирование поведения сорбентов в физико-химических системах // Успехи химии. – 2002. – Т. 71. – № 2. – С. 159–179.
12. Лисичкин Г.В. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе, хроматографии. – М.: Химия, 1986. – 248 с.
13. Гурьева Р.Ф., Саввин С.Б. Концентрирование благородных металлов в виде комплексов с органическими реагентами на полимерном носителе и последующее определение их в твердой фазе // Журнал аналитической химии. – 2000. – Т. 55. – № 3. – С. 280–283.
14. Rykowska I., Wasiak W. The synthesis and characterisation of chemically bonded stationary phases for complexation gas chromatography properties of silica modified with Cu(II) and Cr(III) complexes // Z. Chemia Analityczna. – 2003. – V. 48. – № 3. – P. 495–507.
15. Пат. 2314153 РФ. МПК⁷ B01J 20/283. Способ получения композитного сорбента / М.А. Гавриленко, Ю.Г. Слизов. Заявлено 14.04.2006; Опубликовано 10.01.2008, Бюл. 1. – 12 с.
16. Kendall D.S., Leyden D.E., Burggraf L.W. et al. Infrared and photoacoustic spectroscopic studies of a silica-immobilized β -diketone // J. Applied spectroscopy. – 1982. – V. 36. – № 4. – P. 436–440.
17. Хартли Ф. Закрепленные металлокомплексы. Новое поколение катализаторов: Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 122 с.

Поступила 01.04.2008 г.

УДК 541.182:546.56:536.66

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ НАНОПОРОШКОВ МЕДИ В ТЕСТОВЫХ РЕАКЦИЯХ МИКРОКАЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Е.В. Микубаева, Н.С. Коботаева, Т.С. Скороходова, Е.Е. Сироткина

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

E-mail: see@ipc.tsc.ru

Для изучения реакционной способности нанопорошков меди, полученных электрическим взрывом проводника и механической обработкой, предложены три тестовые реакции: взаимодействие с ледяной уксусной кислотой с образованием основного ацетата меди, взаимодействие с ацетилацетоном с образованием ацетилацетоната меди и взаимодействие с тетрафенилпорфином с образованием тетрафенилпорфина меди. О реакционной способности нанопорошков меди судили по величине теплового эффекта реакции, которую определяли микрокалориметрическим методом. Показано, что реакционная способность нанопорошков меди зависит от способа и условий получения порошков: от среды, в которой происходит электрический взрыв проводника, от длительности механической обработки и типа добавки, в присутствии которой обрабатывается медный порошок.

Высокодисперсные материалы обладают избыточной по сравнению с компактными материалами энергией, поэтому их часто называют эргонасыщенными системами или средами [1, 2]. С высокой эргонасыщенностью дисперсных частиц, в частности, из-за вклада поверхностной энергии, связана очень важная особенность ультрадисперсных сред — их высокая реакционная способность.

Методы получения высокодисперсных материалов, в том числе нанопорошков (НП) металлов, можно условно разделить на физико-химические и механические [3]. К первым относятся процессы, в результате которых получение порошков сопровождается изменением химического состава исходного сырья или его агрегатного состояния, например, метод электрического взрыва проводника (ЭВП). Для механических методов характерно измельчение исходного сырья в порошок без изменения химического состава. Методом получения об-

условлены размеры и морфология частиц, химический состав, физические и физико-химические свойства порошков.

Электрический взрыв проводника представляет собой резкое изменение физического состояния металла в результате интенсивного выделения энергии в нем при пропускании импульсного тока большой плотности [4, 5]. На стадии взрыва металл перегревается выше температуры плавления, при этом часть материала проволоки может испариться, а другая часть разлетается в виде жидких капель. Из первой фазы за счет процесса конденсации в потоке быстрорасширяющегося пара образуются частицы очень малого размера. Таким образом, частицы формируются как за счет конденсации (более мелкие частицы), так и за счет диспергирования (более крупные частицы). Соотношение этих компонент зависит от характера разрушения проводника, которое определяется процессом введе-

нии энергии во взрывающийся проводник [6]. Введенную в проводник энергию принято характеризовать отношением плотности введенной энергии E_k энергии сублимации металла E_s . Этот параметр, а также диаметр взрывающейся проволоочки, определяют площадь удельной поверхности и распределение по размерам получаемых частиц [6, 7]. Чем выше отношение E/E_s , тем больше образуется мелких частиц (<30 нм), а количество крупных частиц (>100 нм) уменьшается. Необходимо добавить, что частицы, образующиеся при ЭВП, имеют правильную сферическую форму [6].

Принято считать, что нанопорошки, получаемые методом ЭВП, имеют очень большую избыточную энергию [8], которая превышает в несколько раз по величине теплоту плавления того же количества вещества в массивном состоянии. Такой избыток энергии нанопорошков не может быть обусловлен вкладом только поверхностной энергии. Предполагается, в частности, что основная составляющая запасенной энергии электровзрывных нанопорошков связана с зарядовыми структурами в частицах [9], наличие которых изменяет электрохимическое поведение нанопорошков.

Механическое истирание является наиболее производительным способом получения больших количеств порошков различных материалов [5]. Для размола применяют планетарные, шаровые и вибрационные мельницы. Однако обычный размол сравнительно редко используют для получения ультрадисперсных порошков, поскольку существует некоторый предел размалываемости [2, 10]. Предел измельчения индивидуален для каждого вещества, его определяют в основном опытным путем. При измельчении твердого тела конкурируют два противоположных процесса: уменьшение размеров частиц при его разрушении и их агрегация вследствие пластического течения. С увеличением времени обработки в зависимости от соотношения скоростей этих процессов удельная поверхность может вести себя по-разному. Так, если в ходе диспергирования роль второго процесса начинает возрастать и на определенном уровне дисперсности он становится доминирующим, то зависимость площади удельной поверхности от времени будет проходить через максимум.

В том случае, когда в ходе диспергирования скорости разрушения и агрегирования становятся в какой-то момент равными и в течение определенного времени это равенство сохраняется, удельная поверхность достигает своего максимального в данных условиях значения и дальнейшее измельчение не приводит к уменьшению размера частиц [11]. На соотношение этих процессов можно влиять, варьируя условия диспергирования, такие как температура (изменение предела текучести, переход из пластического в хрупкое состояние при низких температурах), среда, проведение измельчения в присут-

ствии поверхностно-активных веществ (ПАВ), снижающих поверхностную энергию и прочность частиц [2, 11]. В качестве ПАВ могут выступать как неорганические, так и органические полярные соединения: органические кислоты, спирты, амины и т. п., а также высокомолекулярные соединения, имеющие в своем составе кислотные, спиртовые, аминные и др. фрагменты. Например, механическая обработка медных порошков в присутствии фторсодержащих органических ПАВ (в частности, амида перфторвалериановой кислоты) приводит к увеличению удельной поверхности порошков до ~5,2 м²/г, что сравнимо с медными порошками, полученными методом ЭВП [12]. Большинство частиц, образующихся при высокоэнергетических воздействиях (в том числе и при механической обработке), имеет неправильную форму [10].

В настоящей работе методом микрокалориметрии исследована реакционная способность нанопорошков меди, полученных в различных условиях электрического взрыва проводника, и нанопорошков меди, полученных механической обработкой (МО), в трех тестовых реакциях: с ледяной уксусной кислотой, с ацетилацетоном (АА) и с тетрафенилпорфином (ТФП).

Методика эксперимента

В качестве объектов исследования были использованы нанопорошки меди, полученные двумя способами: электрическим взрывом проводника в инертной атмосфере (азот, аргон или ксенон) и механической обработкой в центробежно-планетарной мельнице АГО-2 при вводимой шарами мощности 55 Вт/г (40 г) в присутствии 10 мас. % амида перфторвалериановой кислоты $H(CF_2CF_2)_2CONH_2$ или 15 мас. % $CuCl_2$ ($CuCl_2$ после МО был отмыт этанолом)¹. Условия получения нанопорошков приведены в табл. 1.

Таблица 1. Условия получения нанопорошков меди

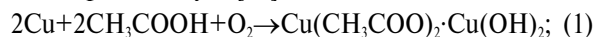
НП меди	Метод получения	E/E_s , отн. ед.	Среда	Добавка	Состав, % (данные рентгено-фазового анализа)		
					Cu	Cu_2O	CuO
Cu 18	ЭВП	2,0	азот	–	80–85	3–5	17
Cu 19	ЭВП	1,0	азот	–	80–85	4–5	10–15
Cu 8	ЭВП	1,0	азот	–	80–85	–10	2,8
Cu 13	ЭВП	0,8	аргон	–	80–85	7,5	7
Cu 11	ЭВП	1,2	ксенон	–	80–85	7	7
Cu I	МО, 10 мин.	–	воздух	$H(CF_2CF_2)_2CONH_2$	95	2–3	2–3
Cu II	МО, 20 мин.	–	воздух	$H(CF_2CF_2)_2CONH_2$	95	2–3	2–3
Cu III	МО, 30 мин.	–	воздух	$H(CF_2CF_2)_2CONH_2$	95	2–3	2–3
Cu 1	МО, 30 мин.	–	воздух	$CuCl_2$	–	–	–
Cu 2	МО, 20 мин.	–	воздух	$CuCl_2$	–	–	–
Cu 3	МО, 30 мин.	–	воздух	$CuCl_2$	–	–	–

* E – плотность введенной энергии, E_s – энергия сублимации металла

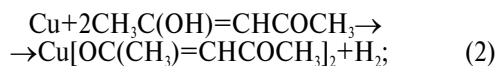
¹ Электровзрывные НП меди получены в ИСЭ СО РАН, г. Томск. Механически обработанные НП меди получены в ИХТТМХ СО РАН, г. Новосибирск.

Для оценки реакционной способности нанопорошков меди и ее зависимости от условий и методов получения порошка были выбраны три реакции меди (далее по тексту Реакции 1–3 соответственно):

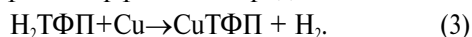
- с ледяной уксусной кислотой в присутствии кислорода воздуха [13] по схеме



- с ацетилацетоном с образованием ацетилацетоната меди



- с тетрафенилпорфином в пиридине



Следует отметить, что в литературе отсутствуют сведения о взаимодействии ацетилацетона или тетрафенилпорфина с медью.

Реакции проводили в микрокалориметре МКДП-2 в специальных ячейках [14]. В первом случае 2 мг порошка меди при 50 °С опрокидывали в 1,5 мл уксусной кислоты; во втором – 1 мг порошка меди при 80 °С опрокидывали в 1,5 мл ацетилацетона; в третьем – раствор 2 мг ТФП в 0,1 мл пиридина при 80 °С опрокидывали в 1,4 мл пиридина, содержащего 2 мг порошка меди. Для каждого порошка и каждой реакции измерения проводили пять раз. Продолжительность термостатирования и продолжительность записи кривых тепловыделения для Реакции 1 были по 80 мин. каждая, для Реакции 2 – 100 и 50 мин. соответственно, для Реакции 3 – 100 и 40 мин. соответственно. После проведения реакции в микрокалориметре записывали электронный спектр поглощения реакционной массы на спектрофотометре Specord M40 и по полосе поглощения ацетата меди (683 нм), ацетилацетоната меди (645 нм) или тетрафенилпорфина меди (544 нм) контролировали полноту реакции. Интегрированием кривых тепловыделения определяли суммарное тепло реакции, с учетом полноты реакции рассчитывали тепловой эффект реакции.

Результаты и обсуждение

Результаты, полученные при изучении реакционной способности нанопорошков меди в трех тестовых реакциях, приведены в табл. 2.

Во всех трех тестовых реакциях реакционная способность электровзрывных порошков меди, полученных в атмосфере азота, растет с увеличением удельной поверхности. При этом наиболее чувствительной к размерам частиц меди оказалась реакция с тетрафенилпорфином. Порошки меди, полученные в атмосфере аргона или ксенона, по-разному ведут себя в разных тестовых реакциях. В реакциях с ледяной уксусной кислотой и ацетилацетоном наибольшей реакционной способностью обладает порошок меди Cu 11 (для этого порошка установлен также самый высокий выход продукта в Реакции 1), полученный электровзрывом в атмо-

сфере ксенона, тогда как в реакции с тетрафенилпорфином наиболее активным оказался порошок Cu 13, полученный в атмосфере аргона.

Таблица 2. Результаты изучения реакционной способности нанопорошков меди* в реакциях с ледяной уксусной кислотой, ацетилацетоном и тетрафенилпорфином

НП меди	$S_{уд}$, м ² /г	d_s , нм	Реакция 1		Реакция 2		Реакция 3	
			Полнота реакции, %	Q , кДж/моль	Полнота реакции, %	Q , кДж/моль	Полнота реакции, %	Q , кДж/моль
Cu 18	2,1	319	78	234,71	100	114,36	100	103,39
Cu 19	5,6	120	78	271,30	100	121,23	100	288,04
Cu 8	8,7	77	83	279,71	100	133,45	100	297,54
Cu 13	2,2	305	61	245,05	100	76,73	100	333,58
Cu 11	6,0	112	87	308,84	100	138,60	100	244,55
Cu I	3,2	209	61	305,87	100	169,16	100	571,64
Cu II	3,9	172	46	367,20	100	91,34	100	599,81
Cu III	5,2	129	61	367,32	100	131,73	100	587,13
Cu 1	4,3	156	59	232,03	100	474,02	100	115,03
Cu 2	6,2	108	61	212,02	100	403,95	100	217,17
Cu 3	6,9	97	58	149,27	100	396,21	100	322,87

* $S_{уд}$ – величина площади удельной поверхности (м²/г), определенная методом БЭТ; d_s – средний диаметр частиц (нм), $d_s = 6/\rho S_{уд}$, где ρ – теоретическая плотность (г/см³); Q – тепловой эффект реакции (ккал/моль)

Можно предположить, что для реакционной способности электровзрывных порошков в исследованном интервале удельных поверхностей и соответствующих им размеров частиц (от 77 до 319 нм) решающее значение имеет не столько площадь удельной поверхности (или размер частиц), которая определяется параметром E/E_s и другими условиями электровзрыва [6, 7], сколько среда, в которой происходит электровзрыв проводника. Возможно, электровзрыв медного проводника в атмосфере ксенона или аргона способствует стабилизации метастабильных энергонасыщенных состояний иначе, чем электровзрыв в атмосфере азота. С другой стороны, на реакционную способность медных порошков в разных тестовых реакциях влияет, вероятно, различный в зависимости от атмосферы электровзрыва характер примесей в порошках. В работе [15] с помощью радиоактивационного, химического, рентгеноструктурного анализа, ЭПР- и ЯМР-спектроскопии показано, что частица порошка, полученная методом ЭВП, представляет собой металлический шар субмикронных размеров с искаженной структурой кристаллической решетки, а также содержит аморфную фазу металла и газ в объеме и на поверхности, в котором производили взрыв; воздух адсорбируется уже при хранении.

Для механически обработанных порошков меди характерно немонокотное изменение реакционной способности с увеличением удельной поверхности порошков в зависимости от типа добавки при механической обработке во всех трех тестовых реакциях. Значения тепловых эффектов реакций с ростом удельной поверхности могут как увеличиваться (Ре-

акция 1, порошки Cu I – Cu III; Реакция 3, порошки Cu I – Cu 3), так и уменьшаться (Реакция 1, порошки Cu I – Cu 3; Реакция 2, порошки Cu I – Cu 3).

В Реакциях 1 и 3 самой высокой реакционной способностью из всех исследованных порошков обладают механически обработанные в присутствии амида перфторвалериановой кислоты порошки меди, при этом в Реакции 3 активность данных порошков по сравнению с другими больше в два-три раза. В Реакции 2 наиболее активны порошки меди, механически обработанные в присутствии CuCl_2 , значения тепловых эффектов реакции с их участием в два-три раза выше значений, полученных для остальных порошков.

Вероятно, во время механической обработки медных порошков происходят изменения в структуре порошка (например, накопление различного типа дефектов в объеме металла и последующая их релаксация [12, 16]), способствующие одновременно с ростом площади удельной поверхности или увеличению, или снижению реакционной способности медных порошков. Эти изменения носят циклический характер, что является причиной немоного изменения реакционной способности медных порошков по мере увеличения времени механической обработки и, соответственно, удельной поверхности порошков. Можно предположить, что оптимальная длительность МО, способствующая получению медного порошка с высокой реакционной способностью, зависит от типа добавки, в присутствии которой проводится механическая обработка медного порошка. Кроме того, наличие в порошке амида перфторвалериановой кислоты не влияет на реакционную способность порошков меди в Реакции 2, в которой механически обработанные в присутствии амида перфторвалериановой кислоты порошки мало отличаются по реакционной способности от электровзрывных порошков (за исключением порошка Cu I), но увеличивает реакционную способность порошков меди в Реакции 1 и, особенно, в Реакции 3.

Заключение

Для изучения зависимости реакционной способности нанопорошков меди от метода их получения предложены три тестовые реакции: с ледяной уксусной кислотой, с ацетилацетоном и с тетрафенилпорфином.

Показано, что для реакционной способности электровзрывных нанопорошков меди решающее значение имеет среда, в которой происходит электровзрыв проводника.

Установлено, что реакционная способность мехобработанных нанопорошков меди изменяется немоного с увеличением длительности механической обработки и, соответственно, с увеличением площади удельной поверхности порошков. Оптимальная длительность механической обработки, необходимая для достижения наилучшей реакционной способности порошка меди, зависит от типа добавки, в присутствии которой проводится механическая обработка медного порошка. Наличие добавки в порошках меди (амида перфторвалериановой кислоты) может существенно увеличивать реакционную способность порошков.

Нанопорошки меди, полученные электрическим взрывом проводника, обладают большей стабильностью во всех трех тестовых реакциях, тогда как механически обработанные порошки меди более активны.

В реакции с ледяной уксусной кислотой наибольшей реакционной способностью обладает порошок меди Cu III, полученный механической обработкой в течение 30 мин. в присутствии амида перфторвалериановой кислоты (тепловой эффект реакции 367,32 кДж/моль); в реакции с ацетилацетоном – порошок меди Cu I, полученный механической обработкой в течение 10 мин. в присутствии CuCl_2 (474,02 кДж/моль); в реакции с тетрафенилпорфином – порошок меди Cu II, полученные механической обработкой в течение 20 мин. в присутствии амида перфторвалериановой кислоты (599,81 кДж/моль).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Помогайло А.Д. Полимер-иммобилизованные наноразмерные и кластерные частицы металлов // *Успехи химии*. – 1997. – Т. 66. – № 8. – С. 750–791.
2. Тананаев И.В., Федоров В.Б., Калашников Е.Г. Успехи физикохимии энергонасыщенных сред // *Успехи химии*. – 1987. – Т. 56. – Вып. 2. – С. 193–215.
3. Андриевский Р.А. Порошковое материаловедение. – М.: Металлургия, 1991. – 207 с.
4. Бурцев В.А., Калинин Н.В., Лучинский А.В. Электрический взрыв проводников и его применение в электрофизических установках. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 289 с.
5. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы. – Екатеринбург: УрО РАН, 1998. – 199 с.
6. Котов Ю.А., Яворский Н.А. Исследование частиц, образующихся при электрическом взрыве проводников // *Физика и химия обработки материалов*. – 1978. – № 4. – С. 24–29.
7. Вавель В.В., Седой В.С. Получение высокодисперсных порошков при быстром электрическом взрыве // *Известия вузов. Физика*. – 1998. – Т. 41. – № 6. – С. 70–76.
8. Ильин А.П. Об избыточной энергии ультрадисперсных порошков, полученных методом электрического взрыва проволок // *Физика и химия обработки материалов*. – 1994. – № 3. – С. 94–97.
9. Ильин А.П., Трушина Л.Ф., Родкевич Н.Г. Электрохимические свойства электровзрывных энергонасыщенных порошков меди и серебра // *Физика и химия обработки материалов*. – 1995. – № 3. – С. 122–125.
10. Андриевский Р.А. Получение и свойства нанокристаллических тугоплавких соединений // *Успехи химии*. – 1994. – Т. 63. – № 5. – С. 431–448.
11. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. – М.: Химия, 2000. – 672 с.
12. Полубояров В.А., Лапин А.Е., Коротаева З.А., Коботаева Н.С., Сироткина Е.Е., Корчагин М.А. Возможности метода механических воздействий для изменения дисперсности и реакцион-

- ной способности металлической меди // Физикохимия ультрадисперсных (нано-)систем: Труды VI Всеросс. (Междунар.) конф. – М., 2003. – С. 83–84.
13. Рипан Р., Четьяну И. Неорганическая химия. Т. 2. Химия металлов. – М.: Мир, 1972. – 871 с.
 14. Великов А.А., Вавилкин. А.С. Реконструированный микрокалориметр ДАК-1-1 для исследования веществ разного агрегатного состояния // Журнал физической химии. – 1989. – Т. 63. – Вып. 1. – С. 282–284.
 15. Иванов Г.В., Яворский Н.А., Котов Ю.А., Давыдович В.И., Мельникова Г.А. Самораспространяющийся процесс спекания ультрадисперсных металлических порошков // Доклады АН СССР. – 1984. – Т. 275. – № 4. – С. 873–875.
 16. Полубояров В.А., Лапин А.Е., Коротаева З.А., Черепанов А.Н., Солоненко О.П., Коботаева Н.С., Сироткина Е.Е., Корчагин М.А. Влияние механической активации металлических порошков на их реакционную способность и свойства плазменных покрытий // Химия в интересах устойчивого развития. – 2002. – Т. 10. – № 1–2. – С. 219–225.

Поступила 02.04.2008 г.

УДК 535.37

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДИЛОКСАЗОЛА В РАСТВОРАХ И ТВЕРДЫХ МАТРИЦАХ

И.В. Мاستушкина, Р.Т. Кузнецова, И.В. Рудь, В.Я. Артюхов

Томский государственный университет

E-mail: kuznetrt@phys.tsu.ru

Обсуждаются результаты исследований спектрально-люминесцентных и кислотно-основных свойств метоксизамещенных пиридилоксазолов $4\text{PyOCH}_3\text{PO}$ и $4\text{PyOCH}_3\text{POCH}_2\text{Ph}^+\text{Cl}^-$ при оптическом возбуждении в растворах различной кислотности и силикатных тонких пленках. На основании сопоставления результатов проведенных экспериментов и квантово-химических расчетов проанализированы возможности специфических взаимодействий молекул люминофоров по одному или нескольким из протонноакцепторных центров молекул (атому азота пиридинового цикла, атомам азота и кислорода оксазольного цикла и метокси- $(-\text{OCH}_3)$ группы) с сольватной оболочкой. Определены количественные характеристики основности, характеризующие эффективность образования ионных форм. Установлены механизмы взаимодействия молекул красителей с поверхностью наноразмерных пор полимерных силикатных матриц.

Введение

Сложные органические молекулы могут использоваться в качестве активных сред перестраиваемых лазеров, а также современных оптических материалов для оптоэлектронной, полупроводниковой и медицинской промышленности. Яркими представителями таких молекул являются производные пиридилоксазола, отличающиеся тем, что могут образовывать различные излучающие ионные формы [1–3]. Это позволяет создавать перестраиваемые в широкой области спектра лазеры на их основе, а также использовать такие соединения при создании светоизлучающих диодов на основе твердотельных пленок, окрашенных этими красителями [4]. Для целенаправленного создания таких устройств и повышения их эффективности необходимо изучение межмолекулярных взаимодействий таких молекул с окружением в основном и электронно-возбужденных состояниях, что и является целью данной работы.

Объекты и методы исследования

Исследовались спектрально-люминесцентные свойства производных пиридилоксазола $4\text{PyOCH}_3\text{PO}$ и $4\text{PyOCH}_3\text{POCH}_2\text{Ph}^+\text{Cl}^-$ (рис. 1) при тем-

пературе 20°C в нейтральных растворах (этанол-ректификат, пентан, дистиллированная вода), а также с добавлением H_2SO_4 в разных концентрациях, в сравнении с силикатными гель-пленками, толщиной менее 1 мкм, и объемными гель-матрицами на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС) и винилтриэтоксисилана (ВТЭОС) с внедренными в них исследуемыми молекулами. Твердые силикатные матрицы образованы полимерными неорганическими молекулами, в состав которых входят силосановые $(\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv)_n$ и силанольные $(\equiv\text{Si}-\text{OH})_m$ группы при разном соотношении n и m в зависимости от состава реакционной смеси и условий синтеза. Между полимерными молекулами в процессе сушки возникают наноразмерные поры [5], куда «встраиваются» органические молекулы. Пленки нанесены на кварцевые подложки методом центрифугирования [2]. Для целенаправленного создания окрашенных матриц необходимо изучать взаимодействие органических молекул с матрицей, которое определяет оптические свойства материала.

Измерение спектрально-люминесцентных параметров осуществлялись с помощью спектрофотометра «Specord M-40» и спектрофлуориметра «Solar CM-2203».